



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 88111020.9

② Int. Cl. 1: C07H 15/04

② Anmeldetag: 11.07.88

③ Priorität: 18.07.87 DE 3723826

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

⑤ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑥ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦ Erfinder: Biermann, Manfred, Dr.
Markschelderhof 25
D-4330 Mülheim(DE)
Erfinder: Hill, Karlheinz, Dr.
Am Hasenbusch 1
D-4006 Erkrath(DE)
Erfinder: Wüst, Willi, Dr.
Fasanenring 32
D-4030 Ratingen(DE)
Erfinder: Eskuchen, Rainer, Dr.
Benrather Schlossallee 36
D-4000 Düsseldorf-Benrath(DE)
Erfinder: Wollmann, Josef
Kloster Strasse 112
D-5120 Herzogenrath 3(DE)
Erfinder: Bruns, Andreas, Dr.
Weissenstein 65
D-4018 Langenfeld(DE)
Erfinder: Hellmann, Günter, Dr.
Am Bruchhauser Kamp 15
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Ott, Karl-Heinz, Dr.
Trillser Graben 6
D-4006 Erkrath(DE)
Erfinder: Winkler, Walter, Dr.
Krischer Strasse 81
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Wollmann, Klaus, Dr.
Röntgenstrasse 29
D-5657 Haan(DE)

EP 0 301 298 A1

⑧ Verfahren zur Herstellung von Alkyglykosiden.

⑨ Das Verfahren nach der Urmacetalisierungsme-
thode mit Butanol führt zu einem neuen Alkyglyko-
sid als Verfahrensprodukt, das sich durch gute Farb-
stabilität im alkalischen Milieu auszeichnet; das Pro-
dukt enthält neben einem hohen Anteil an Alkylo-
nuglykosid auch Polyglykose bzw. Polyglykose und

Butylglykosid.

Bei der Entwicklung neuer oberflächenaktiver Stoffe, die als industrielle Tenside für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind, werden zur Herstellung in zunehmendem Maß nachwachsende Rohstoffe verwendet. Dafür kommen bisher hauptsächlich fettchemische Rohstoffe, wie z. B. Fettsäuren, Fettsäureester und Fettalkohole in Betracht. Ziel dieser Entwicklungen ist es, eine von der Petrochemie unabhängige Basis auszubauen und damit aber auch zu besseren umweltverträglichen Produkten, die biologisch gut abbaubar sind, zu gelangen. Unter diesen Gesichtspunkten sind neuerdings die oberflächenaktiven Alkyglykoside, bei denen es sich um Acetale aus Zuckern und Fettalkoholen handelt, interessant geworden.

Im folgenden werden unter dem Begriff Alkyglykoside die Reaktionsprodukte aus Zuckern und Fettalkoholen verstanden, wobei als Zuckerkomponente die im folgenden als Glykosen bezeichneten Aldosen bzw. Ketosen Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Aloose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose in Betracht kommen. Die besonders bevorzugten Alkyglykoside sind wegen der leichten Zugänglichkeit der Glucose die Alkyglucoside. Der Begriff Alkyl in Alkyglykosid soll im weitesten Sinne den Rest eines aliphatischen Alkohols, der den hydrophoben Teil in das oberflächenaktive Alkyglykosid einbringt, d. h. einen Rest mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise den Rest eines primären aliphatischen Alkohols, und insbesondere den Rest eines Fettalkohols erhältlich aus natürlichen Fetten, also gesättigte und ungesättigte Reste und deren Gemische einschließlich solcher mit verschiedenen Kettenlängen, umfassen. Die Begriffe Alkylioligoglykosid, Alkylpolyglykosid, Alkylioligosaccharid und Alkylpolyosaccharid beziehen sich auf solche alkylierten Glykoside, in denen 1 Alkyrest in Form des Acetals an mehr als einen Glykoserest, also an einen Poly- oder Oligosaccharidrest gebunden ist; diese Begriffe werden als untereinander gleichbedeutend angesehen. Entsprechend bedeutet Alkyliomonoglykosid das Acetal eines Monosaccharids. Da die Reaktionsprodukte aus den Zuckern und den primären Alkoholen in der Regel Gemische darstellen, werden unter dem Begriff Alkyglykosid sowohl Alkyliomonoglykoside als auch Alkylpoly(oligo)glykoside verstanden, sofern es nicht ausdrücklich auf die strukturellen Unterschiede ankommt.

Die oberflächenaktiven Alkyglykoside mit im wesentlichen C_{12} - bis C_{18} -Alkyl- bzw. Alkenyl-Resten gehören zum Typ der nichtionischen Tenside. Während aber bei den üblichen nichtionischen

Tensiden vom Typ der Alkylpolyglykolether allenfalls der hydrophobe Teil von nachwachsenden Rohstoffen stammt, wenn er sich von Fettalkoholen ableitet, und der hydrophile Teil aus Ethylenoxidineinheiten und damit aus einem petrochemischen Rohstoff aufgebaut ist, können die Alkyglykoside als Fettalkylglykoside vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen, nämlich Fett einerseits und Zuckern bzw. Stärken andererseits hergestellt werden. Die oberflächenaktiven Alkyglykoside sind als Waschmittelrohstoffe bereits seit über 50 Jahren bekannt. So beschreibt die österreichische Patentschrift Nr. 135 333 die Herstellung von Laurylglucosid und Cetylglucosid aus Acetobromglucose und dem jeweiligen Fettalkohol in Gegenwart einer Base. Aber auch die Direktsynthese aus Glucose und Laurylalkohol mit Chlorwasserstoff als saurem Katalysator wird erwähnt. Nach der Lehre der deutschen Patentschrift 811 055 werden Alkyglucoside aus Pentaacetylglucose und dem Fettalkohol in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid hergestellt. Aus der deutschen Patentschrift Nr. 583 422 sind die Maltoside und Lactoside der aliphatischen Alkohole mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und ihre Verwendung als Emulgierungs-, Reinigungs- und Netzmittel bekannt. Beispielsweise wird durch Zusatz von Cetylmaltose zu gewöhnlicher Seife, die damals der Hauptbestandteil der Waschmittel war, der Wascheffekt der Seife verbessert, was mit der Wirkung des Cetylmaltose als Kalkseitendiffusor erklärt wird. Aus den 60er und 70er Jahren stammen mehrere Vorschläge zu verbesserten Herstellungsverfahren für Alkyglykoside entweder durch direkte Umsetzung der Glykose, meist in Form von Glucose, mit einem Überschuß des Fettalkohols und einer Säure als Katalysator (Direktsynthese), oder unter Mitverwendung eines niederen Alkohols oder Glykols als Lösungsmittel und Reaktionspartner (Umacetalisierung). So wird in der US-Patentschrift 3.547.828 (Mansfield et al) die Herstellung eines ternären Gemisches aus Alkylioligoglucosiden, Alkyliomonoglucosiden und den entsprechenden C_{11} - C_{32} -Alkanolen nach dem Umacetalisierungsverfahren mit Butanol beschrieben. Dabei wird zunächst die Glucose mit Butanol und einem saurem Katalysator, z. B. Schwefelsäure, zu Butylglucosid umgesetzt, wobei das Reaktionswasser bei der Rückflußtemperatur abgeschieden wird. Man benutzt dabei 2 bis 6 Mol Butanol pro Mol Glucose. Danach wird der Fettalkohol in Mengen von 0,5 bis 4 Mol pro Mol Glucose hinzugegeben und das überschüssige Butanol sowie das bei der Umacetalisierungsreaktion gebildete Butanol abdestilliert. Die Umacetalisierungsreaktion wird gegebenenfalls abgebrochen, so daß noch Teile des

Butyglucosids im Reaktionsgemisch verbleiben. Auf diese Weise lassen sich Produkte mit niedriger Viskosität herstellen. Anschließend wird der saure Katalysator durch Zugabe von Natriumhydroxidolösung neutralisiert. Danach wird im Vakuum der überschüssige Fettalkohol zum größten Teil bis auf das gewünschte Niveau entfernt, meist auf Werte von weniger als 2 Gew.-%. Z. B. läßt sich so Laurylalkohol bei 150 °C und 2 mm Hg Vakuum abdestillieren. Aus dem so erhaltenen Dreiergemisch aus Alkylmonoglycosid, Alkyloligoglycosid und Fettalkohol, gegebenenfalls mit Anteilen an Butyglucosid, läßt sich der Anteil an Alkyloligoglycosid durch Behandeln mit Aceton, in dem die Oligoglycoside unlöslich sind, isolieren. Nach einem Vorschlag der US-Patentschrift 3.450.880 (Gibbons et al) werden unerwünschte alkaliempfindliche Verfärbungen hervorruhende Verunreinigungen von Alkylglucosiden auf Basis von C₁-C₆-Alkanolen, hergestellt nach der Methode der Direktsynthese, dadurch aus dem Reaktionsprodukt entfernt, daß man durch Zusatz von anorganischen oder organischen Basen, wie z. B. Natriumhydroxid, Natriummethylat, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Bariummethylat oder stark basischen Aminen den sauren Katalysator nicht nur neutralisiert, sondern einen alkalischen pH-Wert von wenigstens 8 einstellt und dann auf Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C kurzzeitig erhitzt. Danach wird abfiltriert und der Alkoholüberschuß entfernt. Durch diese Behandlung sollen die restlichen Mengen an reduzierendem Zucker, die für die Farbinstabilität des un behandelten Produkts verantwortlich gemacht werden, entfernt werden.

Ein weiteres Problem, das bei der Herstellung der oberflächenaktiven Alkylglykoside auf Basis der üblichen Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen auftritt, liegt in der Schwierigkeit der destillativen Abtrennung des nicht umgesetzten Anteils dieser Fettalkohole aus dem Reaktionsprodukt. Dazu wird in der europäischen Patentanmeldung 32 252 (BASF, Klahr et al) vorgeschlagen, die destillative Abtrennung dieser nicht umgesetzten Fettalkohole in Gegenwart von solchen Glykolen durchzuführen, deren Siedepunkte die der abzutrennenden Alkohole um höchstens 10 °C über- und um höchstens 30 °C unterschreiten. Auf diese Weise kann die Destillation bei nicht mehr als 140 °C und einem Vakuum von etwa 8 mbar, d. h. in einer für das Produkt schonenden Weise durchgeführt werden.

Nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung 92 875 (Procter & Gamble, Mao) wird das Umacetatisierungsverfahren mit Butanol zur Herstellung von langkettigen Alkylglucosiden so gesteuert, daß noch eine Restmenge an Butyglucosiden von weniger als 10 Gew.-% im Reaktionsprodukt enthalten sind. Auf diese Weise wird die Bildung der langkettigen Alkyloligoglycoside mit

höherem Oligomerisierungsgrad, d. h. mit 6 und mehr Glucoseeinheiten im Molekül verringert. Die so erhaltenen Produkte bestehen im wesentlichen aus Alkylmonoglycosid und Alkyloligoglycosiden, wobei der Mengenanteil der Alkylmonoglycoside maximal 80 Gew.-% und der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad 1,5 bis 3 beträgt. Der Anteil an kurzketten Alkylglucosiden, insbesondere Butyglucosiden, liegt unterhalb 10 %, der Anteil an nicht umgesetztem Fettalkohol soll unter 2 % liegen. Zur destillativen Entfernung des Fettalkohols wird die Benutzung eines Dünnschichtverdampfers empfohlen.

Die europäische Patentanmeldung 92 876 (Procter & Gamble, Mao et al) beschreibt ebenfalls die Herstellung von langkettigen Alkylglucosiden mit einem Oligomerisierungsgrad von 1,5 bis 20 nach dem Umacetatisierungsverfahren mit Butanol, wobei der die Umacetatisierung bewirkende Katalysator (Paratoluolsulfonsäure) durch Neutralisation dann inaktiviert wird, wenn wenigstens 90 % des Butyglucosids reagiert haben, so daß noch höchstens 10 % Butyglucosid im Reaktionsprodukt verbleiben. Zur schonenden Entfernung des Fettalkoholüberschusses wird hier ebenfalls die Verwendung eines Dünnschichtverdampfers empfohlen. Die Reaktionsprodukte sollen ebenfalls weniger als 80 Gew.-% Alkylmonoglycosid und weniger als 2 % freien Fettalkohol enthalten. Bei diesem bekannten Herstellungsverfahren wird ein möglichst geringer Überschuß an Fettalkohol verwendet, damit möglichst große Mengen des gewünschten Alkyloligoglycosids, d. h. möglichst in Mengen von mehr als 80 Gew.-%, anfallen.

Die europäische Patentanmeldung 96 917 (Procter & Gamble, Farris) beschreibt ein verbessertes Verfahren zu der säurekatalysierten Direktsynthese, wobei ein Monosaccharid, vorzugsweise Glucose, kontinuierlich oder portionsweise so zu der Mischung aus Fettalkohol und Katalysator bei 80 bis 150 °C hinzugefügt wird, daß nie mehr als 10 % nicht umgesetztes Monosaccharid im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Die Monosaccharid-Zugabe wird so gesteuert, daß ständig eine im wesentlichen klare Phase vorliegt.

Vorzugsweise wird das Monosaccharid in fein vermahlenem Zustand in Mischung mit einem Teil des Fettalkohols eingesetzt. Gleichzeitig mit der Monosaccharid-Zugabe wird das entstehende Wasser abdestilliert, wobei man einen Unterdruck von 0,1 bis 300 mm Hg anwendet. Nach dem üblichen Aufarbeiten liefert das Verfahren ein Produkt, das 20 bis 70 % Alkylmonoglycosid, weniger als 10 % Mono- und Polysaccharide, weniger als 2 % freien Fettalkohol, und im übrigen Alkyloligoglycoside, d. h. im wesentlichen Di-, Tri- und Tetraglycoside enthält.

In der europäischen Patentanmeldung 132 048

das Alkali(Na,KLi)-, Erdalkali(Ba,Ca)- oder Aluminiumsalz einer schwachen niedermolekularen Säure, z. B. Natriumacetat, oder das entsprechende Alkoholat, z. B. Natriumethylat, darstellt, verwendet. Dabei wird ein enger pH-Wert-Bereich um den Neutralpunkt (pH 6.6 bis 7, vorzugsweise 6.7 bis 6.8) eingestellt.

In der europäischen Patentanmeldung 132 043 (Procter & Gamble, Davis et al) wird als saurer Katalysator die Säureform eines anionischen Tensids verwendet, durch dessen Verwendung anstelle üblicher Katalysatoren wie Schwefelsäure oder Paratoluolsulfinsäure, die Farbqualität des Produkts verbessert und ein Gehalt des Endprodukts an dem unerwünschten Polysaccharid herabgesetzt werden soll. Bei dem Verfahren dieser Literaturstelle werden vorzugsweise 2 Mol Fettalkohol pro Mol Glucose eingesetzt und bei der Neutralisierung des sauren Katalysators mit Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat ebenfalls pH-Werte zwischen 6.8 und 7 eingestellt.

Um die Alkyglykoside als Tensidrohstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln in dem dafür erforderlichen technischen Maßstab einsetzen zu können, müssen 2 Voraussetzungen erfüllt sein: Zum einen müssen die Alkyglykoside unter alkalischen Bedingungen farbstabil sein, damit sie in alkalischen Rezepturen verwendet werden können. Zum anderen aber müssen die Herstellungsverfahren für die Alkyglykoside so ausgelegt sein, daß diese Substanzen in großen Mengen problemlos hergestellt werden können. Beide Voraussetzungen aber werden durch die bekannten Herstellungsverfahren und die Eigenschaften der Verfahrensprodukte nicht erfüllt.

In der europäischen Patentanmeldung 77 187 (Rohm Haas, Arnaudis) wird zur Verbesserung der Farbqualität der oberflächenaktiven Alkyglykoside vorgeschlagen, daß bei deren Herstellung ein üblicher Säurekatalysator zusammen mit einem sauren Reduktionsmittel aus der Gruppe der phosphorigen Säure, hypophosphorigen Säure, schwefeligen Säure, hyposchwefeligen Säure, salpetrigen Säure und/oder hyposalpetrigen Säure bzw. mit deren Salzen, verwendet wird.

Nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung 102 558 (BASF, Loreriz et al) werden hellfarbige C₁₂-C₁₈-Alkyglucoside, die zu oberflächenaktiven höheren Alkyglucosiden umacetalisiert werden können, durch Herstellung in Gegenwart eines sauren Katalysators und mindestens äquivalenten Mengen eines Alkalimetallsalzes einer Borsäure, vorzugsweise Natriumperborat, erhalten.

Nach einem weiteren Vorschlag der europäischen Patentanmeldung 165 721 (Staley, McDaniel

5 stoffperoxidlösung und anschließend mit einer Schwefeldioxidquelle, z. B. mit einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfit, behandelt. Die so erhaltenen Produkte bleiben auch nach längerem Lagern farbstabil.

10 Allen bekannten Herstellungsverfahren, die sich mit der Verbesserung der Farbqualität und der Lagerstabilität von Alkyglykosiden befassen, haftet der Nachteil an, daß, um diese Verbesserungen zu erreichen, entweder zusätzliche chemische Wirkstoffe während des Herstellungsverfahrens zugesetzt werden müssen, oder aber ein solcher Zusatz für eine Nachbehandlung des Reaktionsprodukts erforderlich ist.

15 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, für die Herstellung von oberflächenaktiven Alkyglykosiden ein neues Verfahren bereitzustellen, bei dem die Verfahrensprodukte in einer solchen Qualität anfallen, daß eine Nachbehandlung zur Verbesserung des farblichen Aussehens und der Lagerstabilität nicht erforderlich ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, die Verfahrensabläufe bei dem neuen Herstellungsverfahren so zu führen, daß man mit einem Minimum an chemischen Reaktionspartnern auskommt. Dabei sind außerdem die Verfahrensmerkmale so auszuwählen, daß eine Übertragung des Verfahrens in den großtechnischen Maßstab ohne Schwierigkeiten gelingt, und so die Herstellung von oberflächenaktiven Alkyglykosiden in solchen Mengen ermöglicht wird, daß diese Produkte als Tensid-Rohstoff von der Waschmittelindustrie in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

20 Es wurde nun gefunden, daß sich diese und weitere Ziele durch eine neuartige Kombination von an sich bekannten sowie neuen Verfahrensmerkmalen zu einem Verfahren vom Typ des Umacetalisierungsverfahrens erreichen lassen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Alkyglykosiden mit im wesentlichen C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- bzw. Alkenyl-Resten benutzt die Umacetalisierungsmethode mit Butanol und umfaßt die folgenden Verfahrensschritte:

30 a) Butanol wird zusammen mit einem sauren Katalysator im Reaktionsgefäß vorgelegt;

35 b) die Butanolmenge wird so gewählt, daß sie, bezogen auf 1 Mol der Glykose, 4 bis 10 Mol, vorzugsweise 6 bis 8 Mol, beträgt;

40 c) von der Butanolmenge wird ein Teil, vorzugsweise etwa die Hälfte des Butanols zusammen mit dem Katalysator vorgelegt und die andere Hälfte zur Suspendierung der Glykose verwendet;

d) als Katalysator wird eine sauer reagierende Verbindung, insbesondere eine Säure aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Paratoluolsulfinsäure und sulfosauren Ionen austauscherharzen, in einer Menge von vorzugsweise 0,005 bis 0,02 Mol pro Mol der eingesetzten Glykose verwendet;

e) Erhitzen des Butanol/Katalysator-Gemisches auf Rückflußtemperatur;

f) Zugabe einer vorzugsweise vorgewärmten Suspension des übrigen Butanols und der Glykose unter portionsweiser oder kontinuierlicher Zudosierung unter Röhren so, daß das Reaktionsgemisch praktisch klar bleibt;

g) unmittelbares Abdestillieren des freiwerdenden Wassers als Butanol/Wasser-Gemisch;

h) es wird vorzugsweise ein leichtes Vakuum von etwa 800 bis 950 mbar während oder nach der Zudosierung der Butanol/Glykose-Mischung angelegt und unter weiterer Wärmezufuhr und Röhren die Abdestillation des Reaktionswassers beendet;

i) anschließend wird der vorgewärmte Fettalkohol in einer Menge von 2 bis 20 Mol pro Mol Glykose, vorzugsweise kontinuierlich zudosiert und gleichzeitig das Butanol im Vakuum abdestilliert;

j) die Abdestillation des Butanols wird so gesteuert, daß 0 bis 30 Mol-% Butylglykosid, bezogen auf 1 Mol der Glykose, im Reaktionsgemisch verbleiben;

k) das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur unterhalb 85 °C abgekühlt und der saure Katalysator mit einer organischen oder anorganischen basischen Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium- bzw. Alkali/Aluminiumverbindung neutralisiert und darüber hinaus auf einen pH-Wert von wenigstens 8, vorzugsweise etwa 9, eingestellt;

l) vorzugsweise wird eine Filtration des Reaktionsgemisches durchgeführt, und zwar vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C;

m) der überschüssige Fettalkohol wird auf eine übliche, das Reaktionsprodukt schonende Weise auf einen Wert von unterhalb 5 Gew.-% abdestilliert.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird vorzugsweise in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasser zu einer leicht handhabbaren, ca. 60 %igen Paste verarbeitet. Das Reaktionsprodukt ist von gelblicher bis bräunlicher Färbung. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß beim Lagern und insbesondere auch beim Weiterverarbeiten im alkalischen Milieu die ursprüngliche Farbqualität in ausreichender Weise erhalten bleibt. Für die meisten Anwendungszwecke des erfindungsgemäß hergestellten Alkylglykosids zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist die direkt mit dem Verfahren erzielte Produktqualität völlig ausreichend; durch eine angeschlossene Bleichbehandlung mit Wasserstoffperoxid oder einer organi-

schen Persäure kann die Farbqualität und Alkalistabilität noch verbessert werden.

Als Glykose wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Glucose verwendet. Üblicherweise liegt Glucose bekanntlich mit 1 Mol Kristallwasser vor. Diese kristallwasserhaltige Glucose kann ohne weiteres als Ausgangsmaterial bei dem erfindungsgemäß verfahren verwendet werden; allerdings ist es dann erforderlich, zusätzlich dieses Kristallwasser aus dem Reaktionsmilieu zu entfernen. Nachdem jedoch wasserfreie Glucose in großen Mengen als Ausgangsmaterial zugänglich ist, wird besonders bevorzugt wasserfreie Glucose als feinkörniges Pulver verwendet. Als saurer Katalysator wird vorzugsweise wegen ihrer im Vergleich zu Schwefelsäure geringeren korrodierenden Wirkung gegenüber Geräten und Leitungen aus Stahl die Paratoluolsulfinsäure verwendet. Prinzipiell sind aber als Katalysatoren alle sauren Verbindungen, einschließlich der sogenannten Lewis-Säuren, welche die Acetalisierungsreaktion zwischen Fettalkohol und Zuckermolekül katalysieren, geeignet.

Für eine sofortige, d. h. unmittelbar nach der Freisetzung erfolgende Abdestillation des Reaktionswassers, ist die Einstellung eines Temperaturgleichgewichts im Reaktionsgefäß erforderlich. Dazu wird vor der Umsetzung mit der Glykose das im Reaktionsgefäß vorgelegte Butanol auf Rückflußtemperatur gebracht und die Destillationskolonne bei unendlichem Rücklauf betrieben. Im Falle des erfindungsgemäß verwendeten n-Butanols beträgt die Rückflußtemperatur 118 °C; mit der Bildung des niedriger stehenden Butanol/Wasser-Gemisches stellt sich eine Brüidentemperatur von 85 bis 110 °C ein. Nach Phasentrennung des Butanol/Wasser-Destillats kann die butanolreiche Phase wieder in den Kolumnenraum zurückgeführt werden, obwohl sie gelöstes Wasser enthält. Bei der Durchführung des Verfahrens im Labormaßstab ist es allerdings einfacher, die abdestillierte Butanolmenge wieder durch frisches Butanol zu ersetzen. Bei der Durchführung des Verfahrens im großtechnischen Maßstab kann die wasserenthaltende Butanolphase ohne weiteres wieder in die Kolumnen zurückgeführt werden; dort bleibt das Wasser der Butanolphase quasi stationär und kommt nicht mehr mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt. Ein leichtes Vakuum von etwa 800 bis 950 mbar kann auch bereits während des Aufheizens des Butanols angewendet werden, um so die Rückflußtemperatur auf die Höhe der Butanol/Wasser-Brüidentemperatur einzustellen.

Beim Zuführen der Wärmeenergie, die zur Entfernung des Butanol/Wasser-Gemisches und zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur benötigt wird, ist es wesentlich, daß zwischen Reaktorwand und Reaktionsgemisch nur eine geringe Temperaturdifferenz vorhanden ist, damit Überhit-

zen im Labor, ein übliches Öl-Bad mit Thermostat zu verwenden und gleichzeitig das Reaktionsgemisch kräftig zu röhren. Bei Ansätzen im technischen Maßstab hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Wärmeenergie über einen externen Kreislauf, vorzugsweise bestehend aus einer Pumpe und einem Wärmeaustauscher, vorzunehmen. Zu diesem Zweck wird ständig in Teil des Reaktionsgemisches über eine Rohrleitung abgezogen, im Wärmeaustauscher erwärmt und wieder in den Reaktor zurückgeführt. Auf diese Weise ist es möglich, hohe Reaktorwandtemperaturen, d. h. solche von mehr als 125 °C zu vermeiden und damit eine negative Auswirkung der Temperaturlösung auf die Farbwerte des Endproduktes zu verhindern.

Die Suspension der Glykose in Butanol, vorzugsweise wird wasserfreie Glucose verwendet, wird nach einer bevorzugten Ausführungform des Verfahrens einer Vorbehandlung im Sinne einer Feindispersierung unterworfen. Für Laboransätze haben sich dafür die Verwendung eines hochtourigen üblichen Laborführers oder aber eine Ultraschallbehandlung als geeignet erwiesen. Bei großtechnischen Ansätzen wird zur feinen Dispersierung mit Vorteil ein Inline-Mischer, beispielsweise ein Stator/Rotor-Mischer verwendet. Diese Feindispersierungsmaßnahme hat den erwünschten Nebeneffekt, daß sich dabei die Suspension erwärmt. Die Zugabe der Glykose-Suspension in das Reaktionsgefäß erfolgt entweder portionsweise oder kontinuierlich, wobei man im Falle von Laboransätzen der portionsweisen Zugabe und im Falle von großtechnischen Ansätzen der kontinuierlichen Zugabe den Vorteil gibt. In beiden Fällen sind die Dosierungsarten bzw. die Zeitintervalle zwischen den Dosierportionen so zu wählen, daß das Reaktionsgemisch praktisch klar bleibt, d. h. eine homogene Phase bildet. Dieser Begriff ist hier so zu verstehen, daß bei portionsweiser Zugabe zunächst eine kurze Periode auftritt, in der das Reaktionsgemisch getrübt ist, daß diese Trübung jedoch als Folge der Veretherungsreaktion bzw. Lösung wieder verschwindet. Zweckmäßigerverweise wird erst danach die nächste Glykoseportion hinzugegeben. Bei der Variante der kontinuierlichen Zugabe der Glykose tritt während der gesamten Zugabezeit eine geringe Trübung des Reaktionsgemisches auf, da ständig geringe Mengen von nichtumgesetzter Glykose vorliegen. Hier ist darauf zu achten, daß die Zugaberate so gesteuert wird, daß der Grad der Trübung gleichmäßig bleibt und jedenfalls sich nicht verstärkt, bzw. daß die Trübung beim Abbrechen der Zudosierung rasch unter Bilden einer klaren Phase verschwindet.

Vorzugsweise wird die Acetalisierung mit dem

5 Anstelle des n-Butanols können im Prinzip für die Acetalisierung auch andere kurzkettige Alkanole oder Alkandiols ähnlicher Molekülgröße wie z. B. Propanol, Pentanol, Hexanol oder Propylenglykol verwendet werden; doch ist n-Butanol wegen der Summe seiner vorteilhaften Eigenschaften wie z. B. Siedepunkt, Abtrennbarkeit von den Fettalkoholen, Vermischbarkeit des Butylglykosids mit den Fettalkoholen die bevorzugte Substanz.

10 Nach dem Ausreagieren der Glykose, was man an dem Aufhören der Bildung von Reaktionswasser erkennen kann, wird der vorzugsweise auf Reaktionstemperatur vorgewärmte Fettalkohol in der gewählten Menge, die vorzugsweise 5 bis 7 Mol pro Mol Glykose beträgt, so unter Vakuum in das Reaktionsgefäß hinzudosiert, daß man gleichzeitig das freiwerdende Butanol abdestillieren kann.

15 20 Als primäre Alkohole werden insbesondere die Fettalkohole, d. h. die höheren aliphatischen primären C₁₂- bis C₁₈-Alkohole verwendet, wobei es sich vorzugsweise um gesättigte und insbesondere um geradkettige Alkohole, wie sie durch die Hydrierung von nativen Fettsäuren im technischen Maßstab erhalten werden können, handelt. Typische Vertreter der höheren aliphatischen Alkohole, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind z. B. die Verbindungen n-Dodecylalkohol, n-Tetradecylalkohol, n-Hexadecylalkohol, n-Octadecylalkohol, n-Octylalkohol, n-Decylalkohol, Undecylalkohol, Tridecylalkohol. Da die Fettalkohole bevorzugt aus natürlichen Fettquellen stammen, kommen üblicherweise auch Gemische technischer Fettalkohole als Reaktionspartner in Betracht, beispielsweise ein technisches Gemisch aus etwa 3 Gewichtsteilen Laurylalkohol und 1 Gewichtsteil Myristylalkohol. Zwar ist im Prinzip jeder längerkettige Alkohol, der eine primäre Alkoholgruppe enthält, für die Umsetzung geeignet, also auch primäre Alkohole mit Anteilen an verzweigten Kohlenstoffketten, wie z. B. die sogenannten Oxocalkohole; jedoch liegt der Schwerpunkt des Verfahrens bei der Herstellung von Tensiden, die ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar sind.

25 30 35 40 45 50 55 Als Vakuum werden hier Unterdrücke bis herab zu 10 mbar eingestellt. Durch diesen synchronen Austausch von Fettalkohol gegen Butanol erzielt man nicht nur eine erwünschte hohe Raum/Zeit-Ausbeute, weil man so die Reaktionsgefäße relativ klein dimensionieren kann, sondern es hat sich gezeigt, daß man auf diese Weise auch den Anteil an Alkylmonoglykosiden im Reaktionsprodukt in Richtung des Entstehens höherer Anteile beeinflussen kann. Nach einer bevorzugten Variante wird dieses Verfahrensmerkmal der Fettalkoholzugabe so gestaltet, daß man untergeordnete Mengen des

Fettalkohols, worunter 0,5 bis 10 Gew.-% des gesamten Fettalkohols der zum Einsatz gelangt, verstanden werden, bereits mit der feindispersierten Butanol/Glykose-Suspension in die Reaktion einführt. Auf diese Weise läßt sich die Stabilisierung der Glykose/Butanol-Dispersion verbessern. Nach Beendigung der Fettalkohol-Zudosierung wird im allgemeinen noch nachgeführt, um auf diese Weise die Urmacetalisierungsreaktion bis zu dem jeweils gewünschten Umsetzungsgrad zu steuern. Dabei ist es nach diesem Verfahren prinzipiell möglich, die Urmacetalisierungsreaktion so zu führen, daß praktisch kein Butylglykosid mehr im Reaktionsgemisch vorhanden ist, worunter man versteht, daß die Butylglykosidanteile unterhalb von 1 Gew.-% liegen. In vielen Fällen ist es jedoch erwünscht, daß das Endprodukt noch bestimmte Anteile an Butylglykosid enthält.

Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Butylglykosid im Reaktionsendprodukt in mehrfacher Hinsicht von Vorteil ist, so daß man nach einer bevorzugten Ausführungsform das Verfahren so lenkt, daß wenigstens 2 und maximal 30 Gew.-% Butylglykosid im Reaktionsgemisch verbleiben. Durch den Butylglykosid-Anteil wird die Fließfähigkeit des Reaktionsgemisches verbessert, so daß sich der Fettalkohol-Überschuß leichter abdestillieren läßt. Auch die Hellfarbigkeit und Alkalistabilität des Endprodukts wird durch die Anwesenheit des Butylglykosids vorteilhaft beeinflußt; schließlich macht sich der Butylglykosidanteil auch anwendungstechnisch vorteilhaft bemerkbar.

Um die gewünschten Butylglykosidanteile zu erhalten, wird nach dem Abdestillieren des Butanols und vor der Neutralisation des Katalysators vorzugsweise noch eine Nachrührzeit von bis zu ca. 1 Stunde vorgesehen, während der man das Reaktionsgemisch bei Normaldruck und einer Temperatur zwischen 100 und 115 °, insbesondere bei ca. 110 °, röhrt. Auf diese Weise kann die Umsetzung des Butylglykosids mit dem Fettalkohol gezielt weitergeführt werden. Der Restgehalt an Butylglykosid kann durch Bestimmung der abdestillierten Butanolmenge oder durch Analysen von Produktproben ermittelt werden.

Für die Neutralisation des Katalysators eignen sich prinzipiell alkalisch reagierende organische oder anorganische Verbindungen, deren Neutralisationsprodukte die weitere Aufarbeitung bzw. Anwendung nicht beeinträchtigen. Vorzugsweise werden solche alkalischen Verbindungen benutzt, deren Neutralisationsprodukte die Filterbarkeit des schwachalkalisch (wenigstens pH 8) eingestellten Reaktionsgemisches nicht beeinträchtigen bzw. verbessern. Besonders bevorzugt sind solche alkalischen Verbindungen, die bei der Neutralisation kein freies Neutralisationswasser bilden. Geeignete anorganische und organische alkalische Ver-

bindungen sind beispielsweise Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid oder -carbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriummethylat oder -ethylat, Magnesiummethylat oder -ethylat, Natrium- bzw. Magnesiumpropylat oder -butylat, vorzugsweise die Magnesiumalkoholate oder Magnesiumoxid, sowie die Zeolithe NaA und NaX bzw. NaA in Mischung mit Calciumhydroxid (Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 1), wobei der Zeolith NaA vorzugsweise weniger gebundenes Wasser als dem Gleichgewichtswert entspricht, enthält.

Nach der Zugabe der alkalischen Verbindung unter Röhren und Einstellen des leicht alkalischen pH-Wertes von wenigstens pH 8, vorzugsweise pH 9 bis 10, wird vorzugsweise das Reaktionsgemisch bei ca. 80 bis 100 °C filtriert, wobei für Laboransätze die üblichen Filternutschen verwendet werden. Für die Filtration technischer Ansätze werden im allgemeinen Gewebefilter benutzt. Nach einer weniger bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Reaktionsgemisch nach der Stufe der Neutralisation und des Alkalischmachens nicht filtriert. In diesem Fall sind zweckmäßigerverweise sowohl der saure Katalysator als auch die alkalische Verbindung zum Desaktivieren des Katalysators so zu wählen, daß ihre Umsetzungsprodukte im Reaktionsgemisch dessen Anwendung nicht beeinträchtigen. Beispielsweise kommen dann saure Ionenaustauscherharze als Katalysatoren und basische Calciumverbindungen bzw. Silikate weniger bzw. nicht in Betracht.

Für die Abdestillation des Fettalkoholüberschusses sind produktsschonende Vakuumdestillations-Methoden zu wählen, bei denen die sogenannte Sumpftemperatur bei solchen Werten gehalten werden kann, bei denen das Alkylglykosid thermisch stabil ist. Dies bedeutet, daß die Sumpftemperatur den Wert von 180 °C möglichst nicht überschreiten soll. Für Destillationen von Laboransätzen können die dafür üblichen Vakuumdestillationsgeräte bei einem Vakuum von ca. 0,01 mbar benutzt werden. Bei technischen Ansätzen im Produktionsmaßstab wird die Abdestillation des Fettalkohols vorzugsweise nach einem zweistufigen Verfahren durchgeführt, wobei in einer ersten Stufe eine Abreicherung des Fettalkoholanteils auf Werte von ca. 40 bis ca. 20 % mit einem Dünnschichtverdampfer oder einem Fallfilmverdampfer durchgeführt wird. Diese erste Stufe dient auch der Entgasung des Reaktionsgemisches. In einer zweiten Stufe wird mit einem Kurzwegverdampfer die weitere Fettalkohol-Abreicherung auf den gewünschten Endwert eingestellt. Dieser Endwert kann, bezogen auf das Endprodukt, bei Werten unterhalb 0,5 Gew.-% liegen, wenn das Produkt praktisch frei von Fettalkohol sein soll. Für den Fall, daß gezielt Fettalkoholanteile im Endprodukt erwünscht sind, können die Werte bei 3 bis 5

von 3 bis 5 Gew.-% anwendungstechnische Vorteile bringen.

Für die schonende Auf trennung von temperaturempfindlichen Substanzgemischen gilt generell, daß sich zur schonenden Verdampfung bei reduziertem Druck Fallfilmverdampfer und insbesondere Dünn schichtverdampfer besonders gut eignen, weil sich in diesen Geräten extrem kurze Verweilzeiten bei den rördertichen höheren Temperaturen erreichen lassen. In dem vorliegenden Fall eignet sich zur Abreicherung des Überschüssigen Fettalkohols mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen vom Alkylglykosid als eigentlichem Produkt besonders der Dünn schichtverdampfer. Als Dünn schichtverdampfer bezeichnet man solche Verdampfer, in denen ein hochviskoses schwer siedendes Gemisch auf eine beheizte Wand aufgegeben und dort durch rotierende Wischelemente mechanisch verteilt wird. Dabei werden dünne Flüssigkeitsschichten bzw. Flüssigkeitsfilme erzeugt, und die Filmoberflächen werden ständig erneuert. Die entstehenden Dämpfe strömen entgegen dem Fluß des Produktfilms und verlassen den Verdampfer in den außen angeordneten Kondensator. Im Dünn schichtverdampfer wird im allgemeinen bei Drucken von nur einigen mbar gearbeitet und die Verweildauer für das Produkt beträgt nur wenige Sekunden.

In einer 2-stufigen Anlage, wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt benutzt wird, fungiert der Dünn schichtverdampfer auch als Vorentgaserstufe für den in zweiter Stufe benutzten Kurzwegverdampfer. Permanente Gase, die in der viskosen Flüssigkeit gelöst sind, werden so im Zuge der Abreicherung des Reaktionsproduktes an überschüssigem Fettalkohol im Dünn schichtverdampfer aus der Flüssigkeit entfernt.

Bei den bevorzugt eingesetzten Kurzwegverdampfern handelt es sich im Prinzip um Wischfilmverdampfer mit einem im Verdampfer eingebauten Kondensator. Diese Geräte eignen sich zur Destillation hochsiedender und temperaturempfindlicher Produkte im Bereich 10⁻¹ bis 10⁻⁴ mbar. Ähnlich wie bei dem Dünn schichtverdampfer wird auch bei dem Kurzwegverdampfer die Flüssigkeit mechanisch auf der Heizfläche durch Wischer verteilt. Erfindungsgemäß wird im Kurzwegverdampfer als zweiter Stufe der überschüssige Alkohol auf praktisch beliebige Restgehalte, die unter 1 % liegen können, entfernt. Die 2-Stufen-Anordnung mit Dünn schichtverdampfer und Kurzwegverdampfer gestattet hohe Durchsätze in Verbindung mit der gezielten Einstellung des erwünschten Restgehaltes an Fettalkohol im Endprodukt. Für technische Zwecke lassen sich Dünn schicht- und Kurzwegver-

Dünn schichtverdampfer, ohne weiteres möglich sind. Die erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrens variante mit der 2-stufigen Fettalkoholabreicherungsanlage läßt sich prinzipiell auch in der passenden Dimensionierung für die Aufarbeitung von Laboransätzen verwenden.

Im Anschluß an das eigentliche Alkylglykosid Herstellungsverfahren und nach Entfernung des Fettalkohol-Überschusses wird das Reaktions-Endprodukt, das im erkaltenen Zustand eine schwach gläubliche wachsartige Masse bildet, vorzugsweise wegen der besseren Handhabbarkeit in eine wässrige Paste mit ca. 60 % Wirkstoffgehalt übergeführt. In besonderen Fällen, wenn hohe Ansprüche an die Farblosigkeit des Endprodukts gestellt werden, kann gleichzeitig mit der Herstellung der wässrigen Paste eine Bleiche mit Wasserstoffperoxid oder einer organischen Persäure, wie z. B. Dodecandipersäure vorgenommen werden. Bei korrekter Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jedoch im allgemeinen eine Bleichung des Endprodukts nicht erforderlich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch bestimmte Alkylglykosid-Gemische als neue Erzeugnisse, wie sie nach dem hier beschriebenen und beanspruchten Verfahren erhalten werden können. Als Erzeugnis im weitesten Sinne wird eine oberflächenaktive Alkylglykosid-Spezies beansprucht, deren Menge an Alkylmonoglykosid, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid, deutlich über 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 70 bis 90 Gew.-%, und insbesondere bei 75 bis 80 Gew.-% liegt. Dabei setzt sich die Gesamtmenge aus Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid so zusammen, daß rein rechnerisch der mittlere Oligomerisierungsgrad maximal 1.35 beträgt. Als weitere wesentliche Komponente enthält das Alkylglykosid Polyglykosen, d. h. das neue Erzeugnis besteht in erster Linie im wesentlichen aus den drei Komponenten Alkylmonoglykosid, Alkyloligoglykosid und Polyglykose.

Der Ausdruck "das Erzeugnis besteht im wesentlichen aus 3 Komponenten" bedeutet im vorliegenden Fall, daß einerseits der Anteil an kurzketigen Alkylglykosiden, beispielsweise Butylglykosid, durch die angepaßte Verfahrensführung so reduziert worden ist, daß im Erzeugnis weniger als 1 Gew.-% vorliegt und daß die Abdestillation des Überschüssigen Fettalkohols so weit durchgeführt worden ist, daß davon weniger als 0.5 Gew.-% im Produkt verbleiben. Unter Alkyloligoglykosiden werden hier die Alkyldiglykoside, die Alkyltriglykoside und höhere Homologe verstanden, wie sie nach gängigen Analysenmethoden noch eindeutig erfaßt und zugeordnet werden können. Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pro-

dukten bestanden diese Alkyloligoglykoside praktisch nur aus den Di- und Triglykosidverbindungen. Bei der dritten Komponente handelt es sich um Polyglykosen, die bei der Alkylierungsreaktion in einer Nebenreaktion durch Kondensation der Glykosemoleküle untereinander gebildet werden. Das durchschnittliche Molekulargewicht dieser Polyglykosen liegt bei 2000 bis 10 000. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Anwesenheit dieser Polyglykosen die Lager- und Alkalibeständigkeit des Produkts nicht beeinträchtigt, und daß darüber hinaus die Tensidwirkung des Alkyglykosids, d. h. des Gemisches aus Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid nicht vermindert wird.

Vorzugsweise besteht das Alkyglykosid-Gemisch im wesentlichen aus der Dreier-Kombination aus 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 91 Gew.-% Alkylmonoglykosid, 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-% Alkyloligoglykosid, und 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Polyglykose.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Erzeugnis eine Vierer-Kombination, bestehend im wesentlichen aus:

45 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Alkylmonoglykosid, 2 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% Alkyloligoglykosid, 4 - 25 Gew.-% Polyglykose und 3 bis 30 Gew.-% Butyglykosid.

Der Ausdruck "bestehend im wesentlichen aus" soll auch hier bedeuten, daß Anteile an überschüssigem Fettalkohol praktisch vollständig, d. h. auf Werte von weniger als 0,5 Gew.-% destillativ entfernt worden sind. Auch hier setzt sich die Gesamtmenge aus Alkylmono- und Alkyloligoglykosid so zusammen, daß rein rechnerisch der mittlere Oligomerisierungsgrad maximal 1,35 beträgt. Die bevorzugte Glykose des Erzeugnisses ist die Glucose; es können aber in untergeordneten Mengen auch Isomerisierungsprodukte, die nicht zu den wesentlichen Bestandteilen zählen, vorliegen.

Schließlich umfaßt eine ebenfalls bevorzugte Form des Alkyglykosid-Gemisches eine Fünfer-Kombination, die zusätzlich als 5. Komponente noch 0,5 - 5, vorzugsweise 2,5 - 4 Gew.-% Fettalkohol enthält, wobei die übrigen vier wesentlichen Bestandteile in einer entsprechend vermindernten Menge vorliegen. Ein wesentlicher Anteil an freiem Fettalkohol mit 12 - 18 Kohlenstoffatomen kann in vielen Fällen aus anwendungstechnischen Gründen erwünscht sein. Dieser Fettalkoholanteil wird am einfachsten dadurch eingestellt, daß man die destillative Abreicherung des überschüssigen Fettalkohols nur bis zu der gewünschten Endmenge durchführt.

Für die Verfahrensprodukte wurde die Menge des überschüssigen Fettalkohols gaschromatographisch bestimmt. Die Bestimmung

der Alkylmono- und Alkyloligoglucosid-Gehalte wurde entweder mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) oder mittels Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Die Peak-Zuordnung bei der GC-Methode erfolgte durch Kopplung mit dem Massenspektrometer und Vergleich mit Standardsubstanzen. Die HPLC-Peakzuordnung wurde durch Fraktionierung und NMR-spektroskopische Identifizierung der Fraktionen sowie durch Vergleich mit Standards vorgenommen. Die Anteile an Polyglucose wurden mittels präparativer HPLC isoliert. Die analytische Identifizierung der auf diese Weise isolierten Komponenten erfolgte NMR-spektroskopisch sowie über enzymatische Zucker-Tests. Der molekulare Gewichtsbereich der Polyglucose wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Nebenprodukte, die beispielsweise durch Isomerisierung der Glucose zu Fructose oder durch Reaktion der Fettalkohole mit sich selber entstanden sein könnten, bzw. die durch die Neutralisation des sauren Katalysators gebildeten Salze, wurden nicht näher identifiziert.

Beispiele

Die folgenden Beispiele wurden alle mit Glucose als der bevorzugten Glykose durchgeführt. In den meisten Beispielen wurde die Glucose in wasserfreier handelsüblicher Form verwendet. Prinzipiell kann jedoch auch die 1 Mol Wasser enthaltende übliche Dextrose eingesetzt werden.

Beispiel 1: Dieses Beispiel beschreibt das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung von wasserfreier Glucose im Labormaßstab.

Normal-Butanol wurde in einer Menge von 222g (3 Mol) in einem 2 - Liter Mehrhalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter und Destillationsaufsatz zur Wasserabscheidung vorgelegt und dazu 2,2g (11,2 mMol) Paratoluolsulfonsäure als Katalysator gegeben. Die Mischung wurde auf 110 °C erhitzt. Dann wurde eine Suspension von 180 g (1 Mol) wasserfreier Glucose in weiteren 222 g (3 Mol) Normal-Butanol portionsweise, und zwar in 10 Portionen, in Abständen von 5 Minuten hinzudosiert. Dabei bildete sich ein klares Reaktionsgemisch. Während des Dosierungsverganges wurde die Hauptmenge des entstehenden Reaktionswassers zusammen mit Butanol bei Normaldruck abdestilliert (Destillatmenge: 90,7 g, Wassergehalt 14,3 % bestimmt nach Karl Fischer). Anschließend wurden 1184 g (8 Mol) eines auf circa 80 °C vorgewärmten C₁₂/C₁₄ - Fettalkohols (Gemisch aus circa 75 Gew.-% Dodecanol und circa 25

gierung weder Butanol abdestilliert wurde. Dazu wurde zunächst der Druck auf 800 mbar eingestellt und anschließend allmählich auf 10 mbar reduziert. (Destillatmenge 334 g). Nach dem Abdestillieren des Butanols wurde das Gemisch noch 30 Minuten lang bei 110 °C und Normaldruck gerührt und dann auf 90 °C abgekühlt. Anschließend wurde durch Zusatz von 1,83 g (16,8 mMol) Magnesiummethyletat der Katalysator deaktiviert, wozu man weitere 30 Minuten bei 90 °C rührte. Das Reaktionsgemisch hatte anschließend einen pH-Wert von 9-10. Nach Filtration bei 90 °C durch eine beheizte Nutsche wurde das Produkt zur Abtrennung des überschüssigen Fettalkohols im Vakuum bei 0,01 mbar und einer Sumpftemperatur von maximal 160 °C destilliert. Die Destillatmenge betrug 1044 g, der Destillationsrückstand, also das Endprodukt, betrug 298 g. Dieser Rückstand wurde bei 70 bis 80 °C mit Wasser zu einer 60%-igen Paste verarbeitet.

Produktdaten: OH-Zahl 691; Säurezahl 2,0; restlicher Fettalkohol 3,1 Gew.-%; Butylglucosid 18,0 Gew.-% Dodecyl/Tetradecylmonoglucosid 54 Gew.-%; Dodecyl/Tetradecyloligoglucosid (hauptsächlich Maltosid) 3,5 Gew.-%; Polyglucose circa 20 gew.-% (MG ca. 2500). Diese Werte wurden mit HPLC-Methoden bestimmt.

Farbwerte des Produktes (40 %ig in Wasser/Isopropylalkohol):

Lovibond-Farbzahlen 6 (gelb): 1,4 (rot). Eine Probe der wässrigen Paste wurde mit 0,5 % H₂O₂ (bezogen auf das Produkt) als 35 %-ige Lösung versetzt. Dann wurde 1 Stunde lang bei 80 °C gerührt. Ein pH-Wert von ca. 8 wurde durch Zugabe von NaOH eingestellt. Lovibondzahlen nach der Bleiche: 0,8 (gelb); 0,3 (rot). Ein ähnliches Produkt wird erhalten, wenn man anstelle des C₁₂/C₁₄-Fettalkohols äquivalente Mengen eines C₁₂/C₁₃-Oxoalkohols mit ca. 25 % hauptsächlich 2-Methylverzweigung (Dobanol 23) einsetzt.

Beispiel 2: Dieses Beispiel beschreibt das Verfahren unter Verwendung von wasserhaltiger Glucose.

Ansatz und Verfahrensdurchführung wie in Beispiel 1; die Glucose wurde jedoch als 198 g Dextrose (Glucose mit 1 Mol Wasser) eingesetzt. Außer daß bei der Acetalisierung mit Butanol die zu sätzliche Wassermenge von circa 18 g abdestilliert wurde, waren keine wesentlichen Abweichungen zum Beispiel 1 festzustellen.

gestellten Produkts.

- 5 Eine 60 %-ige wässrige Paste des Produkts wurde mit konz. NaOH auf pH 12 - 13 eingestellt und 0,5 Stunden lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde durch Zugabe von Isopropylalkohol auf 40 Gew.-% Aktivsubstanzgehalt (Produktmenge) eingestellt. Dann wurden die Farbzahlen (rot und gelb) nach Lovibond gemessen. Es wurde eine 1-Zoll-Küvette verwendet (siehe DGF-Einheitsmethoden, Abteilung C, Fette, C-IV 48 (52), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1984).
- 10 Das Produkt des Beispiels 1 wurde nach dieser Vorschrift behandelt. Anschließend wurden die Lovibond-Farbzahlen mit 18 (gelb) und 3 (rot) ermittelt.
- 15 Anwendungstechnische Versuche mit dem Produkt des Beispiels 1 haben gezeigt, daß für die meisten Verwendungszwecke das erfindungsgemäße Produkt mit dieser Farbqualität als Eigenschaft nach dem obigen Testverfahren ausreicht.
- 20 Mit dem gebleichten Produkt des Beispiels 1 wurde ebenfalls der Alkalistabilitäts-Test durchgeführt. Danach wurden die unveränderten Lovibond-Farbzahlen 0,8 (gelb) und 0,3 (rot) gemessen. Das besonders alkalistabile gebleichte Produkt empfiehlt sich für solche Einsatzzwecke, wo hohe Anforderungen an den Weißgrad einer Formulierung gestellt werden.
- 25
- 30
- 35 Beispiel 4: Dieses Beispiel beschreibt die Durchführung des Verfahrens im Produktionsmaßstab.
- 40 Es kamen die folgenden Stoffmengen zum Einsatz:
- 45 Dodecyl/Tetradecylalkohol-Mischung (Lorol S) 1620 kg;
- 50 Butanol 871 kg;
- 55 Paratoluolsulfonsäure 3,5 kg;
- 60 Magnesiummethyletat 2,0 kg;
- 65 Glucose (wasserfrei) (Puridex feinkörnig) 250 kg.
- 70 In einer Reaktionseinheit bestehend aus einem 3,2 m³ Reaktor mit Destillationskolonne und einem externen Flüssigkeitskreislauf aus einer Pumpe und einem Wärmetauscher wurde die Hälfte der Butanolmenge zusammen mit dem Katalysator vorgelegt und auf 114 °C erhitzt. Dann wurde eine Suspension der Glucose in der restlichen Butanolmenge zunächst in einem Stator/Rotor-Mischer (Typ Supraton) feindispersiert, wobei sich diese Suspension auf 75 °C erwärmte. Die Zugabe der Glucose/Butanol-Suspension erfolgte kontinuierlich innerhalb von 1,3 Stunden. Während dieser Zeit wurden 65 kg eines Butanol/Wasser-Gemisches bei

einem Unterdruck von 800 mbar abdestilliert. Die zur Entfernung dieses Gemisches und zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur notwendige Energie wurde über einen externen Flüssigkeitskreislauf, bestehend aus einer Pumpe und einem Wärmetauscher, durch den das Reaktionsgemisch geleitet wurde, gewährleistet. Die nach der Phasentrennung des Butanol/Wasser-Gemisches erhaltene wassergesättigte Butanolphase wurde auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt. Nach der Bildung des Butylglucosids befanden sich 725 kg freies Butanol im Reaktionsgemisch. Im Anschluß an die Butylglucosid-Bildung wurde bei einem Unterdruck von 800 bis 10 mbar der auf Reaktionstemperatur vorgewärmte Fettalkohol kontinuierlich hinzugegeben und gleichzeitig das frei werdende Butanol abgetrennt. Für die Austauschreaktion Butanol/Fettalkohol und für die Abdestillation des Restbutanols wurden insgesamt 1,8 Stunden Reaktionszeit benötigt. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 Stunde bei 110 °C und einem Druck von 1013 mbar wurde auf 90 °C abgekühlt und dann das Magnesiummethyletat zur Desaktivierung des Katalysators hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurde ein pH-Wert des Reaktionsgemisches von 8,5 gemessen. Nach der Filtration bei 85 °C durch einen Beutelfilter wurden 1885 kg des Reaktionsgemisches in einen Dünnschichtverdampfer Typ Sambay (0,75 qm Verdampferfläche, 8 mbar, ca. 170 °C) geleitet und der überschüssige Fettalkohol bis auf einen Abreicherwert von ca. 32 % abgetrennt. Das bei 135 °C gehaltene Produkt war niedrig viskos und konnte leicht in einen Kurzwegverdampfer mit Rollenwischer vom Typ KD 75, Fa. Leybold, übergeführt werden. Der Kurzwegverdampfer wurde unter den folgenden Bedingungen betrieben: Verdampferfläche 0,75 qm; Arbeitsdruck 0,075 mbar, im Verdampfer gemessen; Beheizungstemperatur 160 °C; Sumpftablautemperatur 152 °C. Das Produkt wag nach Verlassen des Kurzwegverdampfers 436 kg; Fettalkoholgehalt 4,9 Gew.-%. Lovibond-Farbwerte (des 40 %igen Produkts): 5,5 (gelb) und 1,3 (rot).

Zusammensetzung des Produkts (mit GC und HPLC ermittelt): Monoglycosid 55 Gew.-%., Oligoglycoside 18 Gew.-%., Oligomerisierungsgrad 1,3 (berechnet aufgrund der Gewichtsanteile). Polyglucose 8 Gew.-%., Butylglucoside 12 Gew.-%., Fettalkohol 3 Gew.-%.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglykosiden mit im wesentlichen C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- bzw. Alkenylresten nach der Urmaceralisierungsmethode mit Butanol, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Butanol wird zusammen mit einem sauren Katalysator im Reaktionsgefäß vorgelegt;
- b) die Butanolmenge wird so gewählt, daß sie, bezogen auf 1 Mol der Glykose, 4 bis 10 Mol, vorzugsweise 6 bis 8 Mol, beträgt;
- c) von der Butanolmenge wird ein Teil, vorzugsweise etwa die Hälfte zusammen mit dem Katalysator vorgelegt und die andere Hälfte zur Suspendierung der Glykose verwendet;
- d) als Katalysator wird eine sauer reagierende Verbindung, insbesondere eine Säure aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Paratoluolsulfinsäure und sulfosauren Ionen austauscherharzen, in einer Menge von vorzugsweise 0,005 bis 0,02 Mol pro Mol der eingesetzten Glykose verwendet;
- e) Erhitzen des Butanol/Katalysator-Gemisches auf Rückflußtemperatur;
- f) Zugabe einer vorzugsweise vorgewärmten Suspension des übrigen Butanols und der Glykose unter portionsweiser oder kontinuierlicher Zudosierung unter Rühren so, daß das Reaktionsgemisch praktisch klar bleibt;
- g) unmittelbares Abdestillieren des freiwerdenden Wassers als Butanol/Wasser-Gemisch;
- h) es wird vorzugsweise ein leichtes Vakuum von etwa 800 bis 950 mbar während oder nach der Zudosierung der Butanol/Glykose-Mischung angelegt und unter weiterer Wärmezufuhr und Rühren die Abdestillation des Reaktionswassers beendet;
- i) anschließend wird der vorgewärmte Fettalkohol in einer Menge von 2 bis 20 Mol pro Mol Glykose, vorzugsweise kontinuierlich zudosiert und gleichzeitig das Butanol im Vakuum abdestilliert;
- j) die Abdestillation des Butanols wird so gesteuert, daß 0 bis 30 Mol-% Butylglykosid, bezogen auf 1 Mol der Glykose, im Reaktionsgemisch verbleiben;
- k) das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur unterhalb 85 °C abgekühlt und der saure Katalysator mit einer organischen oder anorganischen basischen Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium- bzw. Alkali/Aluminiumverbindung neutralisiert und darüber hinaus auf einen pH-Wert von wenigstens 8, vorzugsweise etwa 9, eingestellt;
- l) vorzugsweise wird eine Filtration des Reaktionsgemisches durchgeführt, und zwar vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 90 °C;

verschiedenen Wert von unterhalb 5 Gew.-% abdestilliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Glykose die Glucose, insbesondere in Form der wasserfreien feinteiligen Glucose verwendet.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als sauren Katalysator die Paratoluolsulfinsäure verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Glykose 5 bis 7 Mol des Fettalkohols einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension der Glykose in Butanol fein dispergiert, insbesondere durch Verwendung eines Inline-Mischers.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Neutralisation des Katalysators ein Magnesiumalkoholat, insbesondere Magnesiummethyletat, oder Zeolith NaA, insbesondere in Mischungen mit Calciumhydroxid, verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abdestillation des Fettalkohols zweistufig durchführt und in einer ersten Stufe in einem Dünnschichtverdampfer eine Abreicherung auf Werte von ca. 40 bis 20 % und in einer zweiten Stufe in einem Kurzwegverdampfer auf einen Endwert von unterhalb 0,5 Gew.-% Fettalkohol, vorzugsweise auf einen Endwert von 3 bis 5 Gew.-% Fettalkohol einstellt.

8. Erzeugnis erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Alkytglykosid enthält, bei dem die Menge an Alkytmonoglykosid, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkytmonoglykosid und Alkytoligoglykosid deutlich über 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 70 bis 90 Gew.-% liegt.

9. Erzeugnis nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese Menge an Alkytmonoglykosid bei 75 bis 80 Gew.-% liegt.

10. Erzeugnis nach den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge aus Alkytmonoglykosid und Alkytoligoglykosid sich so zusammensetzt, daß rein rechnerisch der mittlere Oligomerisierungsgrad maximal 1,35 beträgt.

11. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus den drei Komponenten Alkytmonoglykosid, Alkytoligoglykosid und Polyglykose besteht.

12. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus einer Dreierkombination von 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 91 Gew.-% Alkytmonoglykosid, 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis

besteht.

13. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus einer Viererkombination aus 45 bis 90, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Alkytmonoglykosid, 2 bis 22, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% Alkytoligoglykosid, 4 bis 25 Gew.-% Polyglykose und 3 bis 30 Gew.-% Butylglykosid besteht.

14. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich als fünfte Komponente noch 0,5 bis 5, vorzugsweise 2,5 bis 4 Gew.-% Fettalkohol, enthält.

15. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Glykose die Glucose ist.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Bezeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Ansprech	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (s. Cl.4)		
X, Y	EP-A-0 092 875 (PROCTER & GAMBLE) * Insgesamt * ---	1	C 07 H 15/04		
Y	US-A-3 974 138 (B.W. LEW) * Insgesamt * ---	1			
Y	EP-A-0 132 046 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1,2,7,8 * ---	1			
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (s. Cl.4)		
			C 07 H 15/00		
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	08-11-1988	BRENNAN J.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Konzepte A : technologischer Hintergrund O : eichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenantrag					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : ein anderes Grundein angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überdeckendes Dokument					

